

ФАЗОВИЙ СКЛАД ОКИСНЕНОГО ВИСОКОЕНТРОПІЙНОГО СПЛАВУ $\text{AlCrMn}_{0,5}\text{FeCoNi}$

**Карпець М. В.¹, д. ф-м. н., проф., Рокицька О. А.¹ н.с., Хомко Т.В.¹, Якубів М.І.,²
Гумен М.В.²**

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

²Національний технічний університет України «КПІ», Інженерно – фізичний факультет, кафедра МТО
E-mail: olenka2403@ukr.net, aizawa1985@mail.ru

В роботі досліджено фазовий склад високоентропійного сплаву $\text{AlCrMn}_{0,5}\text{FeCoNi}$ в литому стані та після високотемпературного окиснення при 900 °С. Методом рентгеноструктурного аналізу визначено зміну фазового складу сплаву в залежності від тривалості високотемпературного відпалу. Встановлено, що під час тривалої високотемпературної витримки (50 год) в сплаві відбувається перетворення впорядкованої ОЦК структури типу В2 на суміш двох твердих розчинів, що мають ОЦК і ГЦК кристалічні структури та σ -фазу з тетрагональною ґраткою. Після 25 годин витримки в середовищі спокійного повітря на поверхні сплаву формується двофазна окалина, що містить оксид алюмінію Al_2O_3 та оксид марганцю Mn_3O_4 . Збільшення тривалості окиснення до 50 годин призводить до формування складної гетерофазної окалини, яка містить окрім простих оксидів Al_2O_3 та Mn_3O_4 складний оксид FeMnO_3 та шпінель NiMn_2O_4 .

Вступ

Останнім часом широко досліджується новий клас сплавів, які мають низьку вільну енергію та високу ентропію змішування. Дані сплави отримали назву *високоентропійні*, оскільки містять у своєму складі від 5 до 13 елементів в еквіатомному, чи близькому до еквіатомного співвідношенні [1]. Високоентропійним сплавам зі структурою твердих розчинів характерні покращені механічні властивості [2-3]. Оскільки фазовий склад таких сплавів відіграє значну роль для їх майбутнього застосування, а інформація про зміну фазового складу при підвищених температурах дозволяє в подальшому оптимізувати режими експлуатації виробів на їх основі, тому метою роботи є дослідження структурних перетворень високоентропійного сплаву $\text{AlCrMn}_{0,5}\text{FeCoNi}$ під час тривалого високотемпературного окиснення.

Методика експерименту

Багатокомпонентний високоентропійний сплав системи $\text{AlCrFeCo}_3\text{NiCu}$ було отримано в аргонно-дуговій печі МІФІ-9 з використанням невитратного вольфрамового електроду переплавом високочистої шихти масою 50 г на мідній водоохолоджуваній подині в атмосфері високочистого аргону. Відпалення зразків було проведено в камерній печі опору при температурі 900 °С протягом 50 годин. Фазовий склад окалини та матричного сплаву у вихідному та відпаленому станах досліджували на дифрактометрі ДРОН УМ-1 в монохроматичному CuK_α - випромінюванні. В якості монохроматора використовували монокристал графіту, встановлений на дифрагованому пучку. Зйомку проводили в кутовому інтервалі $2\theta = 28 - 88^\circ$ з кроком сканування $0,05^\circ$ та часом експозиції в точці 2 с. Обробку даних дифрактометричного експерименту проводили з використанням програми для повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів PowderCell 2.4. Мікротвердість сплаву визначали за допомогою приладу ПМТ-3 при навантаженні 100 г.

Результати досліджень

За даними рентгеноструктурного аналізу встановлено, що сплав у вихідному стані є однофазним твердим розчином, який має ОЦК впорядковану структуру по типу В2 з

періодом ґратки $a=0,2892$ нм (рис.1, а). Мікроструктуру литого сплаву $\text{AlCrMn}_{0,5}\text{FeCoNi}$ наведено на рис.2,а.

Після окислення при температурі 900°C впродовж 50 годин в атмосфері спокійного повітря на сплаві формується тонка оксидна плівка без видимих сколів та тріщин, товщина яких не перевищує ~ 8 мкм. В залежності від тривалості відпалу формується складна багатофазна окалина. Після 10 годинної витримки на поверхні сплаву формується двофазна плівка, яка за даними рентгенівського фазового аналізу містить оксид алюмінію Al_2O_3 , та оксид марганцю Mn_3O_4 . Кількість Al_2O_3 становить 35 мас%, а Mn_3O_4 лише 5 мас%. (таб.1). При цьому також фіксується зміна фазового складу сплаву – в підокалинному шарі спостерігається відбиття фази з ГЦК кристалічною структурою (рис.1,б). Після відпалу протягом 25 годин фазовий склад окалини на сплаві залишається незмінним, змінюється лише кількісне співвідношення фаз (таб.1). Подальший відпал протягом 50 годин призводить до зміни фазового складу окалини – окрім Al_2O_3 та Mn_3O_4 спостерігається формування складних оксидів FeMnO_3 та шпінелі типу NiMn_2O_4 , яка має досить високі захисні властивості. Але оскільки оксидна плівка є тонкою (~ 8 мкм), а ефективна глибина проникнення рентгенівських променів складає 10-15 мкм, то на дифрактограмі також фіксується відбиття ГЦК твердого розчину (рис.1,с).

Для уточнення зміни структури та фазового складу матриці сплаву після тривалого високотемпературного відпалювання, були проведені додаткові дифрактометричні дослідження торцевих поверхонь після повного зішліфовування оксидних шарів (~ 50 мкм). Як бачимо (рис.1, d), у відпаленому стані фазовий склад сплаву кардинально змінюється – на дифрактограмах окрім ОЦК твердого розчину фіксуються відбиття σ -фази та ГЦК твердого розчину. Мікроструктура сплаву після відпалу наведено на рис. 2, б.

Проведене дослідження зміни мікротвердості сплаву в литому та відпаленому станах (табл. 1) показало, що у вихідному стані сплав має 4,67 ГПа. Після відпалу при 900°C тривалістю 50 годин мікротвердість сплаву різко зростає до 7,64 ГПа, що можна пояснити виділенням дрібнодисперсної інтерметалідної σ -фази.

Таблиця 1

Фазовий склад, періоди ґраток та мікротвердість сплаву $\text{AlCrMn}_{0,5}\text{FeCoNi}$ після окиснення при 900°C

Стан сплаву	Фазовий склад	Кількість фази, %мас	Періоди ґратки, нм		Мікротвердість, H_μ ГПа
			а	с	
Вихідний стан	ОЦК(B2)	100	0,2892	-	4,67
Після відпалу 10 год	ГЦК	60	0,3594		-
	Al_2O_3	35	0,4753	1,3040	
	Mn_3O_4_t	5	0,5769	0,9408	
Після відпалу 25 год	ГЦК	76	0,3571		-
	Mn_3O_4_t	5	0,5774	0,9392	
	Al_2O_3	19	0,4762	1,3007	
Після відпалу 50 год	FeMnO_3_c	19	0,9409		-
	ГЦК	22	0,3590		
	Al_2O_3	6	0,4478	1,3084	
	NiMn_2O_4	43	0,8481		
	Mn_3O_4_t	10	0,5800	0,9352	
- 50 мкм	ГЦК	44	0,3590		7,64
	ОЦК	18	0,2894		
	σ	38	0,8808	0,4561	

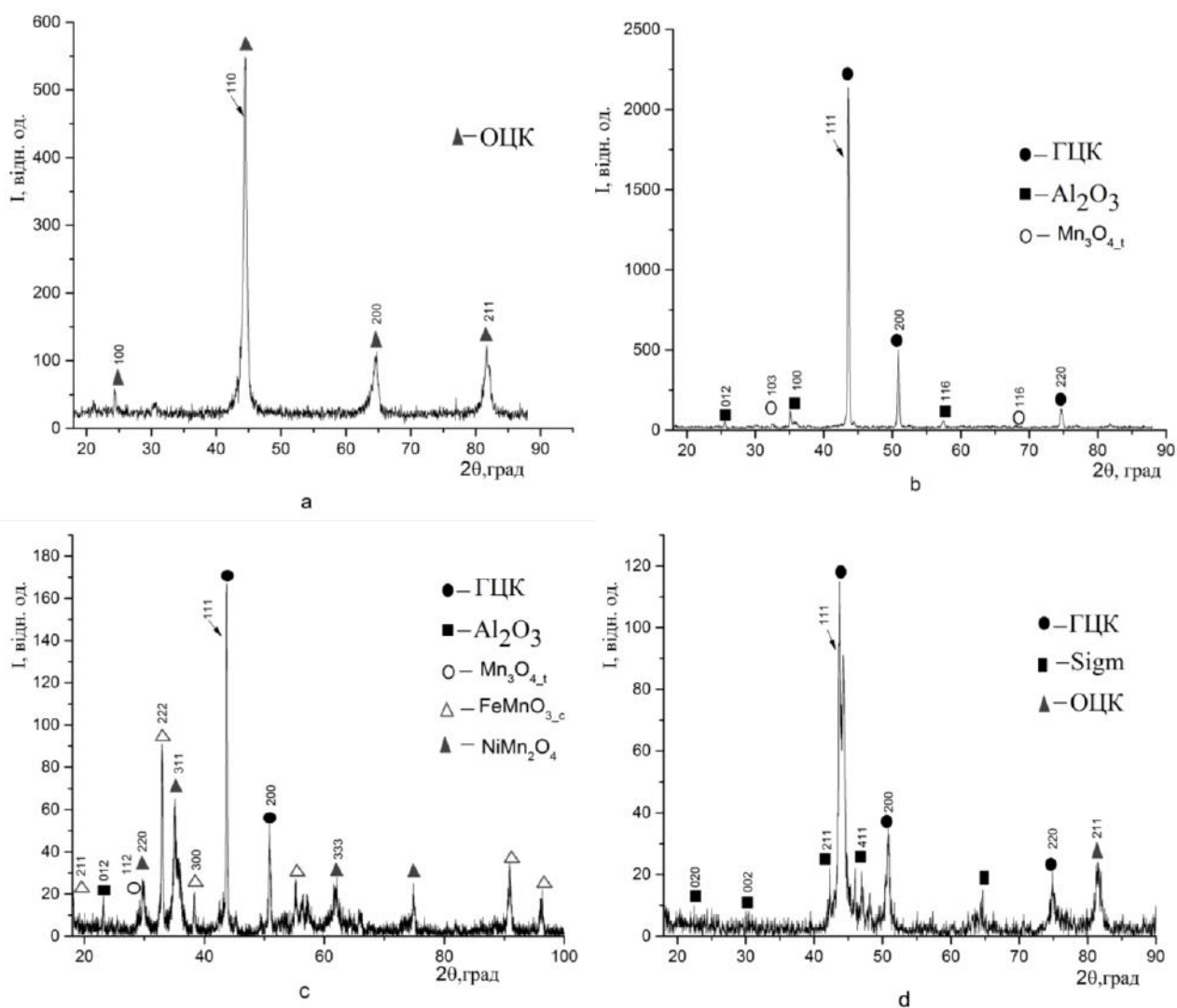


Рис. 1. Дифрактограми сплаву $\text{AlCrMn}_{0.5}\text{FeCoNi}$ у вихідному стані (а) та після окиснення при температурі 900°C тривалістю 10 год (б), 50 год (с), а також після зняття шару 50 мкм (д)

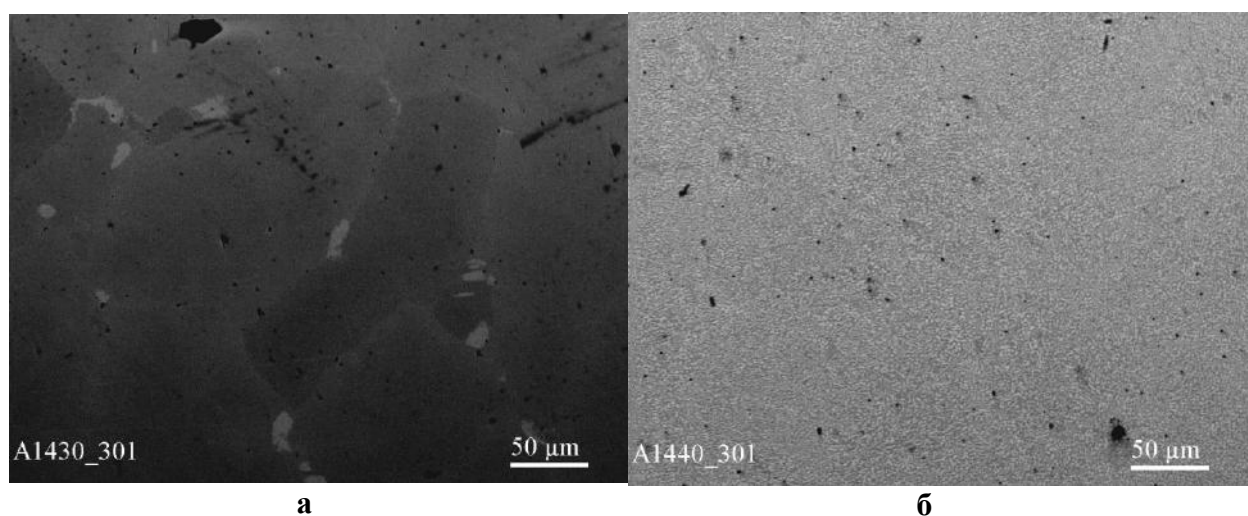


Рис. 2. Мікроструктура сплаву $\text{AlCrMn}_{0.5}\text{FeCoNi}$ у вихідному стані (а) та після відпалення при 900°C , 50 год (б)

ВИСНОВКИ

В роботі досліджено вплив тривалості високотемпературного відпалу в середовищі спокійного повітря на структурні перетворення сплаву $\text{AlCrMn}_{0.5}\text{FeCoNi}$. Встановлено, що під час тривалої високотемпературної витримки (50 год) в сплаві відбувається перетворення впорядкованої ОЦК структури по типу В2 на суміш двох твердих розчинів, що мають ОЦК і ГЦК кристалічні структури та σ -фазу з тетрагональною ґраткою. Після відпалу спостерігається зростання мікротвердості сплаву з 4,67 до 7,64 ГПа за рахунок виділення σ – фази. Підвищення жаростійкості відбувається за рахунок присутності в окалині оксиду алюмінію Al_2O_3 та складнолегованої шпінелі типу MeMn_2O_4 , які мають високі захисні властивості.

ЛІТЕРАТУРА

1. High-entropy alloys – a new era of exploitation / J. W. Yeh, Y. L. Chen, S. J. Lin // Materials Science Forum. – 2007. - vol.560. – P. 1.
2. Высокотемпературные механические свойства литых высокоэнтروпийных сплавов с объемной нанокристаллической структурой / С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка, Э. П. Печковский, А. В. Самелюк // Деформация и разрушение материалов и наноматериалов. – М: ИМЕТ РАН. – 2011. – С. 396.
3. Влияние деформирования на фазовый состав и физико-механические свойства высокоэнтропийных сплавов / В. Ф. Горбань, В. А. Назаренко, Н. И. Даниленко, М. В. Карпец, Н. А. Крапивка, С. А. Фирстов, Е. С. Макаренко // Деформация и разрушение материалов. – 2013. – №9. – С.2.